

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-322469

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl. C09K 11/08
C09K 11/64
C09K 11/78

(21)Application number : 2001-131208

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD
MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : SHIMOMURA YASUO
KIJIMA NAOTO

(54) FLUOROPHOR AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive fluorophor which can form a homogeneous, dense, highly bright fluorescent film, when applied to a cathode-ray tube, a fluorescent lamp, a PDP, has a narrow particle size distribution, scarcely contains agglomerates, is spherical, and has a high purity, a uniform chemical composition, and excellent light-emitting characteristics.

SOLUTION: This method for producing the fluorophor, comprising spraying a solution containing metal elements constituting the fluorophor in a carrier gas to form fine liquid droplets, drying the fine liquid droplets to form the metal salt particles or metal complex particles, and then heating the metal salt particles or metal complex particles to carry out the thermal decomposition synthesis of the fluorophor, is characterized by allowing a gas state metal chloride to expose the atmospheric gas of the thermal decomposition synthesis.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-322469
(P2002-322469A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード [*] (参考) |
|------------------------------|-------|---------------|--------------------------|
| C 0 9 K 11/08 | | C 0 9 K 11/08 | A 4 H 0 0 1 |
| 11/64 | | 11/64 | |
| 11/78 | C P B | 11/78 | C P B |
| | C P M | | C P M |
| 審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2001-131208 (P2001-131208)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(71) 出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社
神奈川県小田原市成田1060番地

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 下村 康夫

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ
トニクス株式会社内

(74) 代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ブラウン管、蛍光ランプ、PDPなどに適用するときに均質で緻密な高輝度蛍光膜を形成することのできる、粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、球状で、しかも、高純度で化学組成の均一な優れた発光特性を有する蛍光体を安価に提供しようとするものである。

【解決手段】 蛍光体の構成金属元素を含有する溶液を同伴気体中に噴霧して微小液滴を形成した後、これを乾燥して金属塩粒子又は金属錯体粒子とし、この金属塩粒子又は金属錯体粒子を加熱し熱分解合成を行って蛍光体を製造する方法において、前記熱分解合成の雰囲気ガス中に気体状態の金属塩化物を存在させることを特徴とする蛍光体の製造方法、及びその製造方法で得た蛍光体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光体の構成金属元素を含有する溶液を同伴気体中に噴霧して微小液滴を形成した後、これを乾燥して金属塩粒子又は金属錯体粒子とし、この金属塩粒子又は金属錯体粒子を加熱して熱分解合成を行って蛍光体を製造する方法において、前記熱分解合成の雰囲気ガス中に気体状態の金属塩化物を存在させることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項2】 前記熱分解合成の雰囲気ガス中の前記気体状態の金属塩化物を、前記雰囲気ガスの0.001～5体積％存在させることを特徴とする請求項1記載の蛍光体の製造方法。

【請求項3】 前記金属塩化物がアルカリ金属塩化物であることを特徴とする請求項1又は2記載の蛍光体の製造方法。

【請求項4】 蛍光体の構成金属元素を含有する前記溶液のpHが7以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項5】 蛍光体の構成金属元素を含有する前記溶液の固形分含有量を10重量％以下にすることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項6】 前記熱分解合成の雰囲気ガス中の一酸化炭素及び二酸化炭素含有量の合計を5体積％以下に調整することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項7】 前記熱分解合成は、1350℃～1900℃の温度範囲で、0.5秒間以上10分間以下の範囲で加熱することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項8】 蛍光体の構成金属元素を含有する前記溶液中に、前記金属塩化物の前駆体を予め含有させることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項9】 組成式 $(R1_{1-x}, R2_x)_2O_3$ （ただし、R1はY, Gd, La, Lu及びScの群から選択される少なくとも一つの元素で、R2はCe, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy及びTmの群から選択される少なくとも一つの元素であり、xは $0 < x \leq 0.2$ を満す数である）で表される結晶相を主成分とする請求項1～8のいずれか一項に記載の製造方法により合成された蛍光体。

【請求項10】 組成式 $M1M2Al_{10}O_{17}$ （ただし、M1はBa, Sr, Ca及びEuの群から選択される少なくとも一つの元素、M2はMg及びMnの群から選択される少なくとも一つの元素である）で表される結晶相を主成分とする請求項1～8のいずれか一項に記載の製造方法により合成された蛍光体。

【請求項11】 前記蛍光体のメジアン径 D_{50} が0.1～30 μm の範囲にあり、同時に前記蛍光体の最小直径

と最大直径の比（最小直径／最大直径）の値が0.8～1.0の範囲にある蛍光体の個数が全体の90％以上を占めることを特徴とする請求項9又は10記載の蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ブラウン管、蛍光ランプ、プラズマディスプレイパネル（PDP）などに用いるのに適した蛍光体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ブラウン管、蛍光ランプ、PDPなどに用いられる蛍光体は、従来、原料粉末を混合した後、坩堝などの焼成容器に充填し、高温で長時間加熱することにより固相反応で熱分解合成を行って蛍光体を製造し、それをボールミルなどで微粉碎して得ていた。

【0003】しかし、この方法で製造される蛍光体は、不規則形状粒子が凝集した粉末からなっており、この蛍光体を上記用途に適用して蛍光膜を形成すると、不均質で充填密度の低い蛍光膜しか得られず、優れた発光特性を得ることができなかった。また、固相反応後、ボールミルなどで微粉碎処理する過程で蛍光体に物理的及び化学的な衝撃が加えられるため、蛍光体粒子内や表面に欠陥が発生し、発光特性の低下の要因となっていた。さらには、坩堝などの焼成容器内で高温で長時間加熱するため、坩堝から不純物が混入し、発光特性が低下する要因となり、また、原料粉末の粒度によっては固相反応が十分に進行せず、不純物相が混在して高い発光特性を得ることができなかった。また、高温で長時間加熱する必要があり、エネルギー消費が大きく、蛍光体の製造コストを高くしていた。

【0004】これらの問題点を解消するために、蛍光体の構成金属元素を含有する溶液を超音波ネブライザー等を用いて同伴気体中に噴霧して微小液滴を得た後、これを乾燥して金属塩粒子や金属錯体粒子とし、この金属塩粒子や金属錯体粒子を同伴気体により熱分解合成炉に導入して加熱し、熱分解合成を行って蛍光体を得る方法が提案されている。しかしながら、この方法は、熱分解合成炉内での滞留時間を十分に長く取れないために、蛍光体の結晶性が低く、かつ付活剤イオンを結晶内に均一に付活させることができず、その結果、発光特性の良好な蛍光体を得ることができなかった。

【0005】そこで、この問題を解決するために、金属塩粒子又は金属錯体粒子を比較的低温で短時間熱分解して所望の結晶相からなる粉末を得た後、これを一旦捕集し、この粉末を比較的高温で長時間再加熱処理して蛍光体を得るという2段階加熱処理法が提案された。この方法は、蛍光体粒子の結晶性を更に高めると同時に付活剤イオンを結晶内に一層均一に含有させることができ、良好な発光特性を有する球状の蛍光体を得ることができ、しかし、このように一旦捕集した粉末を再加熱処理

すると、蛍光体の結晶性は良好となるが、極めて多数の凝集粒子が発生するため、蛍光膜を形成する際に膜が緻密にならず、所望の発光特性が得られないという新たな問題が発生した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであり、ブラウン管、蛍光ランプ、PDPなどに適用するときに均質で緻密な高輝度蛍光膜を形成することのでき、粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、球状で、しかも、高純度で化学組成の均一な優れた発光特性を有する蛍光体を安価に提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、以下の手段を採用することにより、上記課題の解決に成功し、本願発明を完成した。

(1) 蛍光体の構成金属元素を含有する溶液を同伴気体中に噴霧して微小液滴を形成した後、これを乾燥して金属塩粒子又は金属錯体粒子とし、この金属塩粒子又は金属錯体粒子を加熱して熱分解合成を行って蛍光体を製造する方法において、前記熱分解合成の雰囲気ガス中に気体状態の金属塩化物を存在させることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【0008】(2) 前記熱分解合成の雰囲気ガス中の前記気体状態の金属塩化物を、前記雰囲気ガスの0.001～5体積%存在させることを特徴とする前記(1)記載の蛍光体の製造方法。

(3) 前記金属塩化物がアルカリ金属塩化物であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の蛍光体の製造方法。

(4) 前記アルカリ金属塩化物が塩化リチウムであることを特徴とする前記(3)に記載の蛍光体の製造方法。

【0009】(5) 蛍光体の構成金属元素を含有する前記溶液のpHが7以下であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか一つに記載の蛍光体の製造方法。

(6) 蛍光体の構成金属元素を含有する前記溶液のpHが5以下であることを特徴とする前記(5)記載の蛍光体の製造方法。

【0010】(7) 蛍光体の構成金属元素を含有する前記溶液の固形分含有量が10重量%以下であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか一つに記載の蛍光体の製造方法。

(8) 蛍光体の構成金属元素を含有する前記溶液の固形分含有量が1重量%以下であることを特徴とする前記(7)記載の蛍光体の製造方法。

【0011】(9) 前記熱分解合成の雰囲気ガス中の一酸化炭素及び二酸化炭素含有量の合計を5体積%以下に調整することを特徴とする前記(1)～(8)のいずれか一つに記載の蛍光体の製造方法。

(10) 前記熱分解合成の雰囲気ガス中の一酸化炭素及び二酸化炭素含有量の合計を0.5体積%以下に調整するこ

とを特徴とする前記(9)記載の蛍光体の製造方法。

(11) 前記熱分解合成の雰囲気ガス中の一酸化炭素及び二酸化炭素含有量の合計を0.1体積%以下に調整することを特徴とする前記(10)記載の蛍光体の製造方法。

【0012】(12) 前記熱分解合成は、1350℃～1900℃の温度範囲で、0.5秒間以上10分間以下の範囲で加熱することを特徴とする前記(1)～(11)のいずれか一つに記載の蛍光体の製造方法。

(13) 前記熱分解合成は、1350℃～1900℃の温度範囲で、3秒間以上1分間以下の範囲で加熱することを特徴とする前記(12)記載の蛍光体の製造方法。

(14) 前記熱分解合成は、1450℃～1800℃の温度範囲で、3秒間以上1分間未満の範囲で加熱することを特徴とする前記(12)又は(13)記載の蛍光体の製造方法。

【0013】(15) 蛍光体の構成金属元素を含有する前記溶液中に、前記気体状態の金属塩化物の前駆体を予め含有させることを特徴とする前記(1)～(14)のいずれか一つに記載の蛍光体の製造方法。

(16) 前記前駆体が金属塩化物であることを特徴とする前記(15)に記載の蛍光体の製造方法。

【0014】(17) 組成式 $(R1_{1-x}, R2_x)_2O_3$ (ただし、R1はY, Gd, La, Lu及びScの群から選択される少なくとも一つの元素で、R2はCe, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy及びTmの群から選択される少なくとも一つの元素であり、xは $0 < x \leq 0.2$ を満す数である) で表される結晶相を主成分とする前記(1)～(16)のいずれか一つに記載の製造方法により合成された蛍光体。

【0015】(18) 組成式 $M1 M2 Al_{10} O_{17}$ (ただし、M1はBa, Sr, Ca及びEuの群から選択される少なくとも一つの元素、M2はMg及びMnの群から選択される少なくとも一つの元素である) で表される結晶相を主成分とする前記(1)～(16)のいずれか一つに記載の製造方法により合成された蛍光体。

【0016】(19) 前記蛍光体のメジアン径 D_{50} が0.1～30 μm の範囲にあり、同時に前記蛍光体の最小直径と最大直径の比(最小直径/最大直径)の値が0.8～1.0の範囲にある蛍光体の個数が全体の90%以上を占めることを特徴とする前記(17)又は(18)に記載の蛍光体。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、蛍光体の構成金属元素の塩及び/又は錯体を溶解した溶液(以下、「金属塩水溶液」という)を微小液滴となし、熱分解合成して蛍光体を製造する際に、雰囲気ガス中に気体状態の金属塩化物を含有させることにより、蛍光体の結晶性を改善し、凝集粒子の発生を抑制し、高純度で化学組成が均一で、優れた発光特性を有する蛍光体の提供を可能にした。

【0018】本発明で使用する蛍光体の構成金属元素を含有する金属塩水溶液は、これらの金属元素を含有する

塩や有機金属化合物など、水に可溶で、しかも、高温に加熱した際に酸化物に分解する原料であるならば、いずれのものでも使用できる。また、蛍光体の構成金属元素の酸化物を酸に溶解して得られる金属塩水溶液を使用することも可能である。

【0019】特に、蛍光体の合成を容易にするためには、蛍光体の構成金属元素の硝酸塩水溶液を使用することが好ましい。硝酸塩水溶液を微小液滴状に噴射して乾燥することにより硝酸塩粒子を得て、これを加熱すれば容易に熱分解し蛍光体を生成できる。前記金属塩水溶液は、少なくとも10重量%の硝酸塩を含有することが好ましく、50重量%以上が硝酸塩であることがより好ましい。

【0020】この金属塩水溶液のpHは、7以下に調整することが好ましく、5以下に調整することがより好ましい。この金属塩水溶液のpHを7以下に調整すると均質な水溶液が形成され、噴霧により均質な液滴を形成することができ、均質な蛍光体を合成することができる。金属塩水溶液のpHが7を越えると、蛍光体構成金属元素の水酸化物の沈殿が多量に発生するために、噴霧する際に溶体成分が優先的に液滴となり、所定量の蛍光体構成金属元素が液滴内に含有され難くなり、その結果、蛍光体の組成が変動したり、粒径が変動する要因となって均質で発光特性の高い蛍光体を得ることが難くなる。

【0021】この金属塩水溶液中には、蛍光体の構成金属元素の化合物が完全に溶解しないで、金属塩やゾルやコロイドなどの固形状で一部懸濁していてもよいが、金属塩溶液中に固形分が混在する場合、その混在の割合は10重量%以下に抑えることが好ましく、1重量%以下がより好ましい。金属塩やゾルやコロイドなどの形で固形分が金属塩水溶液中に多量に存在すると、噴霧する際に液体成分が優先的に液滴となり、固形分の金属塩やゾルやコロイドなどが液滴内に含有され難くなり、その結果、蛍光体の組成変動や粒径変動の要因となり、均質で発光特性の高い蛍光体を得られなくなる。

【0022】この金属塩水溶液には、熱分解合成温度で気体状態の金属塩化物を生成する、前駆体物質を添加することが好ましい。この前駆体物質としては、加熱により容易に気化する金属塩化物がより好ましい。熱分解合成温度で気体状態の金属塩化物を蛍光体粒子と反応させると、数秒～数分程度の短時間で特性の高い蛍光体を合成できる。

【0023】前記前駆体物質としては、熱分解合成温度で気体状態の金属塩化物を形成するものならば、その種類を問わない。しかし、アルカリ金属塩化物は気化しやすく、気体状態で安定であるため特に好ましい。その中でも、塩化リチウムを前駆体物質として使用すると、最も良好な発光特性を有する蛍光体を製造できる。なお、良好な発光特性を得るためには、キラーセンターとなる鉄やニッケルなどの不純物元素の含有量の少ない原料溶

液を使用することが肝要である。

【0024】上記原料を水や酸に投入し攪拌して十分に溶解する。溶液内の上記の各金属元素濃度は、目的とする蛍光体粒子の直径と、水溶液噴霧により形成される微小液滴の直径とを考慮して調整する。すなわち、蛍光体粒子直径に対する液滴直径の比が大きければ、溶液内の溶質濃度を低くし、その比が小さければ溶質濃度を高く調整する。良好な蛍光体を合成するためには、水溶液中の金属元素の溶質濃度Cが、 $0.01 \leq C \leq 5$ の範囲にあることが好ましい。ここで、Cは、水溶液1リットル中に含有される蛍光体原料の全ての金属元素の合計のモル数である。

【0025】金属塩水溶液から微小液滴を形成する方法としては、以下の様々な方法を採用できる。例えば、加圧空気で液体を吸い上げながら噴霧して1～50μmの液滴を形成する方法、圧電結晶からの2MHz程度の超音波を利用して4～10μmの液滴を形成する方法、穴径が10～20μmのオリフィスを振動子で振動させそこへ一定の速度で供給される液体を振動数に応じて一定量ずつ穴から放出して5～50μmの液滴を形成する方法、回転する円板上に液を一定速度で落下させ遠心力によってその液から20～100μmの液滴を形成する方法、液体表面に高い電圧を引加して0.5～10μmの液滴を発生する方法などが挙げられる。

【0026】形成した液滴は、同伴気体流により乾燥器内に導入され、加熱して金属塩粒子や金属錯体粒子となる。溶液の種類、気体の種類、気体流量、熱分解合成炉内の温度などの加熱速度に影響を与える因子を選択することにより、中空の球、ポーラス、中の詰まった粒子、破碎された粒子など、生成する粒子の形態及び表面状態を制御することができる。

【0027】同伴気体としては、空気、酸素、窒素、水素、少量の一酸化炭素や水素を含む窒素又はアルゴンなどを使用できるが、良好な発光特性を得るためには、蛍光体の化学組成と発光に関与する付活剤イオンの種類により気体を選択することが重要である。例えば、酸化雰囲気で原子価を保ちやすいEu³⁺等を付活剤イオンとする酸化物を主相とする蛍光体を合成する場合には、空気や酸素などの酸化性ガスが好ましく、還元雰囲気で原子価を保ちやすいEu²⁺等を付活剤イオンとする酸化物を主相とする蛍光体を合成する場合には、水素、少量の水素を含む窒素やアルゴンなどの還元性ガスが好ましい。

【0028】熱分解合成は、気体状態の金属塩化物を含有する雰囲気とすることが発光特性の高い蛍光体を得る上で重要である。気体状態の金属塩化物は、熱分解合成時の雰囲気ガスの0.001～5体積%存在させることが好ましく、特に0.01～1体積%とするのがより好ましい。気体状態の金属塩化物が少なすぎても多すぎても、得られる蛍光体の発光特性が低下する。気体状態の金属塩化物を含有する雰囲気を得るためには、前駆体物

質を予め加熱することにより気体状態にした金属塩化物を熱分解合成炉内に導入する方法、金属塩化物の水溶液を熱分解合成炉内に直接導入する方法、蛍光体の構成金属元素を含有する金属塩水溶液中に予め気体状態の金属塩化物の前駆体物質を含有させる方法などがあるが、これらの方法の中でも、蛍光体の構成金属元素を含有する金属塩水溶液中に、気体状態の金属塩化物の前駆体物質を含有させる方法が簡便であり好ましい。

【0029】蛍光体の種類によっては、熱分解合成雰囲気中の一酸化炭素と二酸化炭素の含有量を5体積%以下に調整することが好ましく、0.5体積%以下であることがより好ましい。5体積%を超えると、蛍光体内部や表面に塩基性炭酸塩が析出し、蛍光体の発光特性を低下させる場合がある。例えば、 $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体、 $Y_2O_3:Tb$ 蛍光体などは塩基性炭酸塩が析出し易いものである。また、気体状態の金属塩化物と、一酸化炭素や二酸化炭素との化合物が生成し、得られる蛍光体の発光特性を低下させることがあるため、熱分解合成時の雰囲気ガス中の一酸化炭素と二酸化炭素の含有量を0.1体積%以下にすることが特に好ましい。

【0030】形成される微小液滴を乾燥して金属塩粒子や金属錯塩粒子を生成する前に、金属塩水溶液の微小液滴を分級して、微小液滴の重量平均粒子径を0.5~50 μm にすると共に、少なくとも90重量%の微小液滴が重量平均粒子径の2倍以下の粒径の微小液滴とすることにより、粒径分布を狭くすることができ、蛍光膜形成時の塗布特性に優れた蛍光体を製造することができる。乾燥前に除去された微小液滴は、回収して原料の金属塩水溶液として再使用できる。その結果、歩留まり良く粒度分布の狭い蛍光体の製造が可能となる。粒子径が0.5 μm より小さい液滴が増えると、生成する蛍光体が0.1 μm 未満と極度に小さくなって、ディスプレイ用などの蛍光膜を形成する際に、蛍光体スラリーの粘度が高くなって塗布特性が低下する。一方、50 μm より大きい液滴が増えると、生成する蛍光体が極度に大きくなって、緻密で高精細の蛍光膜を形成しにくくなる。なお、金属塩水溶液の微小液滴を分級して、重量平均粒子径を1~20 μm の範囲に調整すると共に、少なくとも90重量%の微小液滴が重量平均粒子径の2倍以下の粒径の微小液滴とすることがより好ましい。

【0031】噴霧熱分解合成炉での蛍光体の生産効率を上げるために、金属塩水溶液の微小液滴の分級時に、液滴同伴気体の単位体積当たりの液滴体積を濃縮することが好ましい。分級器としては、重力分級器、遠心分級器、慣性分級器などが使用し得る。その中でも、微小液滴を同伴した気体から、気体の一部と共に上記の液滴径の下限未満の微小液滴を除去して、液滴同伴気体の単位体積当たりの液滴体積を濃縮するためには、慣性分級器が好ましい。

【0032】微小液滴の乾燥方法としては、凍結乾燥、

減圧乾燥、拡散乾燥、加熱乾燥などを採用できる。しかし、凍結乾燥や減圧乾燥などと比較して加熱乾燥が工業的生産においては安価で好ましい。一方、拡散乾燥法で微小液滴から水分を除去して金属塩粒子や金属錯体粒子を得た後に、これを熱分解合成炉内に導入すると、気体状態の金属塩化物が生成し易いために更に好ましい。

【0033】加熱乾燥時の加熱速度は毎秒400℃以下に調整することが好ましい。加熱速度を毎秒400℃より大きくすると、乾燥時に液滴中央部の水分が蒸発する前に液滴表面に金属塩又は金属錯体の膜が析出されるために、球形で中実の蛍光体粒子を生成できず、中空となったり爆裂を起こして微細粒子となってしまう。乾燥時の加熱速度を毎秒200℃以下とすると安定して球形で中実の蛍光体を製造できるのでより好ましい。

【0034】乾燥して得た金属塩粒子や金属錯体粒子は、熱分解まで100℃以上に保持することが好ましい。熱分解前に100℃より低い温度になると、乾燥時に発生した水蒸気が凝縮し、金属塩粒子や金属錯体粒子を部分的に再溶解してしまい、所望の形状や粒径の蛍光体粒子が得られなくなるおそれがある。

【0035】熱分解合成は、1350℃~1900℃の温度範囲で、0.5秒間以上10分間以下の範囲で行うことが好ましい。上記の熱分解合成温度より低すぎたり、滞留時間が短すぎると、金属塩が熱分解せず、蛍光体を合成できなくなったり、結晶性が低くなり、付活剤イオンが結晶内に付活されなくなるため、発光特性が低くなる。一方、上記の熱分解合成温度より高すぎたり滞留時間が長すぎると、不要なエネルギーを浪費することになる。

【0036】結晶性が高く発光特性の良好な酸化物を主相とする蛍光体を生成すると共に、熱分解合成時の滞留時間を短縮して生産性を上げるためには、熱分解合成を1350℃~1900℃の温度範囲で、3秒間以上1分間以下の範囲で熱分解合成することがより好ましい。さらに、1450℃~1800℃の温度範囲で、3秒間以上1分間以下の範囲で熱分解合成するのが更に好ましい。

【0037】なお、熱分解合成炉内において熱分解合成を行って所望の結晶相を含有する蛍光体粒子を得た後に、更にこれを再加熱処理しても良い。このように2段階に分けて焼成を行う方法は、その粒子の結晶性を高めると同時に付活剤イオンの原子価を制御することができ、結晶内が均一に付活されるので発光特性の良好な球状蛍光体を得ることができる。

【0038】即ち、発光特性の良好な酸化物を主相とする蛍光体を得るためには、同伴気体により金属塩粒子を熱分解合成炉内に導入して1350℃~1900℃の温度範囲で0.5秒間以上10分間以下の範囲で熱分解した後、更に適切な雰囲気制御を行いつつ、1000℃~1700℃の温度範囲で1秒間以上24時間以下の範囲

で再加熱処理すると良い。この時、再加熱の温度が低すぎるか、又は処理時間が短すぎると、結晶性が向上せず、かつ付活剤イオンの原子価を制御できず、結晶内に均一に付活できないため、発光特性が低くなる。一方、温度が高すぎるか、処理時間が長すぎると、不要なエネルギーを浪費するだけでなく、凝集粒子が多数生成するため、蛍光膜を形成する際に膜が緻密にならず、所望の発光特性が得られない。また、熱分解合成温度が1350℃に達しないか、熱分解反応時間が0.5秒に達しない場合には、結晶性が十分に良好とならず、これを上記の1000℃～1700℃の温度範囲で1秒間以上24時間以下の範囲で再加熱処理すると、結晶性は良好となるが、極めて多数の凝集粒子が生成するため、蛍光膜を形成する際に膜が緻密にならず、所望の発光特性が得られない。

【0039】再加熱処理時の凝集粒子の生成を抑制するためには、再加熱処理温度は、熱分解合成温度より100℃以上低いことが好ましい。また、再加熱処理温度は、熱分解合成温度より200℃以上低いことが更に好ましい。

【0040】

【実施例】（実施例1）蛍光体の化学組成が $(Y_{0.94}, Eu_{0.06})_2O_3$ となるように硝酸イットリウムと硝酸ユーロピウムをそれぞれ水に溶解し、 $(Y_{0.94}, Eu_{0.06})_2O_3$ の1モルに対し、塩化リチウムを1.3モルとなるように添加し、少量の硝酸を添加し、硝酸イットリウムユーロピウムとして溶質濃度Cが0.3の均質な金属塩水溶液を調製した。得られた水溶液のpHは、1.4であり、固形分の混在はなかった。

【0041】同伴気体として空気を使用し、上記の金属塩水溶液を1.7MHzの振動子を有する超音波噴霧器に入れて微小液滴を形成した。次に、この微小液滴を慣性分級器を使用し分級して、微小液滴の重量平均粒子径が5μmで、90重量%の微小液滴が10μm以下の粒径の微小液滴を得た。

【0042】この分級された微小液滴を加熱速度が毎秒50℃となるように昇温して200℃で加熱乾燥して金属塩粒子を得た。この金属塩粒子を200℃に保持しながら熱分解合成炉に搬送して、塩化リチウムを気化させて気体状態の塩化リチウムを含有する雰囲気を形成し、最高温度が1600℃の電気炉内で13秒間の滞留時間だけ熱分解して酸化物蛍光体粒子を合成しバッグフィルターで捕集した。

【0043】得られた蛍光体の粉末X線回折パターンを調べたところ、不純物相の存在しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、この粒子の形状は、表面が滑らかで粒径の揃った球状で、その平均粒径は1μmであり、（最小粒径／最大粒径）の値が0.8～1.0の範囲にある蛍光体の個数は95%であった。この蛍光体について波長254nm紫外線照射下での発光

スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示し、その発光強度は、同一条件で測定された下記の比較例1の蛍光体の発光強度を80とするときに102であった。

【0044】（実施例2）蛍光体の化学組成が $(Ba_{0.9}, Eu_{0.1})MgAl_{10}O_{17}$ となるように硝酸バリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウムをそれぞれ水に溶解し、 $(Ba_{0.9}, Eu_{0.1})MgAl_{10}O_{17}$ の1モルに対して2.5モルとなるように塩化ナトリウムを添加し、少量の硝酸を添加して溶質濃度Cが0.3の均質な金属塩水溶液を調製した。得られた水溶液のpHは、0.8であり、固形分の混在はなかった。

【0045】同伴気体として水素を4体積%含有する窒素を使用し、上記の金属塩水溶液を1.7MHzの振動子を有する超音波噴霧器に入れて微小液滴を形成した。次に、この微小液滴を慣性分級器を使用し分級して、微小液滴の重量平均粒子径が5μmで、90重量%の微小液滴が10μm以下の粒径の微小液滴とすると共に、液滴同伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。

【0046】この分級された微液滴を加熱速度が毎秒50℃となるように昇温して200℃で加熱乾燥して金属塩粒子を得た。この金属塩粒子を200℃に保持して熱分解合成炉に搬送して、塩化ナトリウムを気化させて気体状態の塩化ナトリウムを含有する雰囲気を形成し、最高温度が1600℃の電気炉内で10秒間の滞留時間だけ熱分解して酸化物粒子を合成しバッグフィルターで捕集した。

【0047】この酸化物粒子を焼成容器に充填した後、水素を4体積%含有する窒素中で1400℃で2時間再加熱処理を行い発光特性を調整した蛍光体を得た。得られた蛍光体の粉末X線回折パターンを調べたところ、不純物相の存在しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、この粒子の形状は、表面が滑らかで粒径の揃った球状であり、その平均粒径は1μmであり、（最小粒径／最大粒径）の値が0.8～1.0の範囲にある蛍光体の個数は98%であった。この蛍光体について波長254nm紫外線照射下での発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示し、その発光強度は、同一条件で測定された下記の比較例2の蛍光体の発光強度を60とするときに100であった。

【0048】（比較例1）蛍光体の化学組成が $(Y_{0.94}, Eu_{0.06})_2O_3$ となるように硝酸イットリウムと硝酸ユーロピウムをそれぞれ水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度Cが0.3の均質な金属塩水溶液を調製した。得られた水溶液のpHは、1.0であり、固形分の混在はなかった。

【0049】同伴気体として空気を使用し、この金属塩水溶液を1.7MHzの振動子を有する超音波噴霧器に

入れて微小液滴を形成した。次に、この微小液滴を慣性分級器を使用し分級して、微小液滴の重量平均粒子径が $5\mu\text{m}$ で、90重量%の微小液滴が $10\mu\text{m}$ 以下の粒径の微小液滴を得た。

【0050】この分級された微液滴を加熱速度が毎秒 50°C となるように昇温して 200°C で加熱乾燥して金属塩粒子を得た。この金属塩粒子を 200°C に保持して熱分解合成炉に搬送して、最高温度が 1600°C の電気炉内で13秒間の滞留時間だけ熱分解して酸化物蛍光体粒子を合成しバッグフィルターで捕集した。

【0051】得られた蛍光体の粉末X線回折パターンを調べたところ、不純物相の存在しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、この粒子の形状は、表面が滑らかで粒径の揃った球状であり、その平均粒径は $1.6\mu\text{m}$ であり、(最小粒径/最大粒径)の値が $0.8\sim 1.0$ の範囲にある蛍光体の個数は90%であった。この蛍光体について波長 254nm 紫外線照射下での発光スペクトルを測定したところ、赤色発光を示し、その発光強度は80であった。

【0052】(比較例2) 実施例2において蛍光体の化学組成が $(\text{Ba}_{0.9}, \text{Eu}_{0.1})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ となるように硝酸バリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸マグネシ

ウム及び硝酸アルミニウムをそれぞれ水に溶解した水溶液中に、塩化ナトリウムの添加を省略した以外は、実施例2と同様にして比較例2の蛍光体を製造した。

【0053】得られた蛍光体の粉末X線回折パターンを調べたところ、不純物相の存在しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、この粒子の形状は、表面が滑らかで粒径の揃った球状であり、その平均粒径は $1.1\mu\text{m}$ であり、(最小粒径/最大粒径)の値が $0.8\sim 1.0$ の範囲にある蛍光体の個数は98%であった。この蛍光体について波長 254nm 紫外線照射下での発光スペクトルを測定したところ、青色発光を示し、その発光強度は60であった。

【0054】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、球状で、かつ高純度で化学組成が均一で、優れた発光特性を有する蛍光体を安価に製造することができるようになった。これらの蛍光体は、ブラウン管、蛍光ランプやPDPなどに適用するときに、均質で緻密な高輝度蛍光膜を形成することが可能となり、優れた発光強度を得ることができるようになった。

フロントページの続き

(72)発明者 木島 直人
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 4H001 CA01 CA06 CA07 CF01 XA12
XA20 XA21 XA38 XA39 XA56
XA57 XA64 XA71 YA25 YA58
YA59 YA60 YA63 YA65 YA66
YA69